










NOVEL CATALYST SYSTEM AND THE USE THEREOFLU-6036
BL

Patent number: WO0147635
Publication date: 2001-07-05
Inventor: FRITZE CORNELIA (DE); KRATZER ROLAND (DE);
SCHOTTEK JOERG (DE)
Applicant: FRITZE CORNELIA (DE); KRATZER ROLAND (DE);
SCHOTTEK JOERG (DE); BASELL POLYPROPYLEN
GMBH (DE)
Classification:
- **International:** B01J31/14; B01J31/22; B01J31/02; C08F10/00;
C08F4/64; C07F5/02; C07F5/06; C07F17/00
- **European:** B01J31/02E2; B01J31/14; B01J31/22D6; C08F10/00
Application number: WO2000EP12641 20001213
Priority number(s): DE19991062814 19991223

Also published as:

 WO0147635 (A3)
 US2003008984 (A1)
 DE19962814 (A1)
 EP1280600 (B1)

Cited documents:

 WO9109882
 DE19632557
 WO9942467
 DE19647070
 WO9967302
more >>

Abstract of WO0147635

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuss eingesetzt werden muss, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymorphologie erzielt wird.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/47635 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/14, 31/22, 31/02, C08F 10/00, 4/64, C07F 5/02, 5/06, 17/00 (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12641 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Dezember 2000 (13.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
199 62 814.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASELL POLYPROPYLEN GMBH [DE/DE]; 55116 Mainz (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, 65830 Kriftel (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Str. 97, 60529 Frankfurt (DE). SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgassee 3, 60486 Frankfurt (DE).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL CATALYST SYSTEM AND THE USE THEREOF

WO 01/47635 A2

(54) Bezeichnung: NEUES KATALYSATORSYSTEM UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst system, containing at least one metallocene, at least one co-catalyst, at least one supporting material and optionally additional organometallic compounds. The catalyst system can be used advantageously for polymerising olefins, as it obviates the use of aluminoxanes, such as methylaluminoxane (MAO), which is conventionally used in excess quantities as a co-catalyst, whilst at the same time producing strong catalyst activity and excellent polymer morphology.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuss eingesetzt werden muss, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymorphologie erzielt wird.

Neues Katalysatorsystem und dessen Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen.

10

Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet

15

werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird. Darüber hinaus wird die Verwendung von Einsatzstoffen vermieden, die potentiell toxisch sein könnten.

20

Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, Komponenten des Katalysatorsystems kovalent an den Träger zu binden, um so das "Ausbluten" der Wirkkomponente vom Träger und damit die Verschlechterung der Polymermorphologie zu vermeiden.

25

Eine Reihe von Patenten (siehe z.B. WO-96/23005, DE-A 19804970, DE-A 19744102, DE-A 19757540) beschreibt Katalysatorsysteme in welchen der Cokatalysator, eine Elementorganische Verbindung, unter Ausbildung eines Ammoniumsalzes kovalent an das Trägermaterial gebunden wird. Nachteil dieser Systeme: sie arbeiten bevorzugt mit tertiären Anilinen als organischen Basen, Verbindungen die aufgrund ihres möglicherweise toxischen bzw. gentoxischen Potentials besondere Schutzmaßnahmen in der Katalysatorherstellung erfordern.

30

35

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysatorsystem basierend auf der kovalenten Trägerung eines Cokatalysators zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Stands der Technik vermeidet. Basierend auf einer speziellen Klasse von toxikologisch unbedenklichen Lewis-Basen ließ sich ein Katalysatorsystem entwickeln, das in unerwarteter Weise hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie ermöglicht.

40

45

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- a) mindestens ein Metallocen,
 5 b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



10 worin

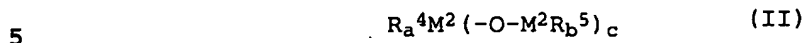
M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

- 15 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, 20 Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetracyldi(methyl)amin, Hexacyldi(methyl)amin, Octacyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octacyldi(decyl)amin, N, N-Didodecyanilin, N-methyl-N-dodecyanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-trimethylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,

- c) mindestens einen Träger,
 45

3

- d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

- 10 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, sind oder R^4 eine $-\text{OSiR}_3$ -Gruppe ist, worin
- 15 R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,

M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

- 20 a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und $a + b + c$ ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

25 sowie gegebenenfalls

- e) mindestens eine Organometallverbindung der Formel III



worin

- 35 M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R^6 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder

40 C_7 - C_{40} -Alkylaryl-Gruppe bedeutet,

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

45

Bevorzugt sind Lewis-Basen der Formel (I), worin R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei
5 gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 für einen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen der aromatische Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, ausgewählt aus
10 der Gruppe P, O, S, N, enthalten kann, steht. Bevorzugt steht mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzyllische Gruppe.

Beispiele für Lewis-Basen der Formel (I) sind

15

N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-p-toluidinamin, N,N-Diethyl-p-toluidinamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Diisopropyl-
20 ethylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethylcycloheptenylamin, N,N-Dimethylcyclooctanylamin, N,N-Dimethylnonanoylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethylcycloheptenylamin, N,N-Diethylcyclooctanylamin, N,N-Diethylnonanoylamin, N-Benzyl-
25 Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin

30 N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Dimethyl-2-butylamin, N,N-Dimethyl-isobutylamin, N,N-Dimethyl-2-pentylamin, N,N-Dimethyl-3-pentylamin, N,N-Dimethyl-2-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-3-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclopentylamin, N,N-Dimethyl-2-hexylamin, N,N-Dimethyl-3-hexylamin, N,N-Dimethyl-2-methylpentylamin,
35 N,N-Dimethyl-3-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-4-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-2-heptylamin, N,N-Dimethyl-3-heptylamin, N,N-Dimethyl-4-heptylamin, N,N-Dimethyl-2-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-5-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-propylbutylamin, N,N-Dimethyl-cycloheptylamin, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-2-octylamin, N,N-Dimethyl-3-octylamin
45

- N,N-Dimethyl-4-octylamin, N,N-Dimethyl-2-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-3-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-4-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-5-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-6-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylhexylamin,
- 5 N,N-Dimethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-propylpentylamin, N,N-Dimethyl-cyclooctylamin, N,N-Dimethyl-dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diethyl-2-butylamin, N,N-Diethyl-isobutylamin, N,N-Diethyl-2-pentylamin, N,N-Diethyl-3-pentylamin, N,N-Diethyl-2-methylbutylamin, N,N-Diethyl-3-methylbutylamin,
- 10 N,N-Diethyl-cyclopentylamin, N,N-Diethyl-2-hexylamin, N,N-Diethyl-3-hexylamin, N,N-Diethyl-2-methylpentylamin, N,N-Diethyl-3-methylpentylamin, N,N-Diethyl-4-methylpentylamin, N,N-Diethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Diethyl-cyclohexylamin, N,N-Diethyl-2-heptylamin, N,N-Diethyl-3-heptylamin, N,N-Diethyl-4-hep-
- 15 tylamin, N,N-Diethyl-2-methylhexylamin, N,N-Diethyl-3-methylhexylamin, N,N-Diethyl-4-methylhexylamin, N,N-Diethyl-5-methylhexylamin, N,N-Diethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-2-propylbutylamin, N,N-Diethyl-cycloheptylamin, N,N-Diethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Diethyl-benzylamin,
- 20 N,N-Diethyl-2-octylamin, N,N-Diethyl-3-octylamin, N,N-Diethyl-4-octylamin, N,N-Diethyl-2-methylheptylamin, N,N-Diethyl-3-methylheptylamin, N,N-Diethyl-4-methylheptylamin, N,N-Diethyl-5-methylheptylamin, N,N-Diethyl-6-methylheptylamin, N,N-Diethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-2-propylpentylamin, N,N-Diethyl-cyclooctylamin, N,N-Diethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isopropylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-butylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isobutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylbutylamin, N-
- 30 Methyl-N-Ethyl-3-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclopentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-heptylamin
- 35
- N-Methyl-N-Ethyl-4-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cycloheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-methylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-benzylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-6-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylhe-
- 45

xylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N-Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin, 5 N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methyl-bis(3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclopentylamin, N-Methyl-bis(2-hexyl)amin, N-Methyl-bis(3-hexyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylpentyl)amin, 10 N-Methyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclohexylamin, N-Methyl-bis(2-heptyl)amin, N-Methyl-bis(3-heptyl)amin, N-Methyl-bis(4-heptyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, 15 N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin

N-Methyl-dibenzylamin, N-Methyl-bis(2-octyl)amin, N-Methyl-bis(3-octyl)amin 20

N-Methyl-bis(4-octyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(6-methylheptyl)amin, 25 N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-diisopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin, 30 N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclopentylamin, N-Ethyl-bis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclohexylamin, 35 N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, 40 N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(6-methylheptyl)amin, 45 N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-

bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin,

Besonders bevorzugte Basen sind zum Beispiel Benzylamin, N-Benzyl-
5 zyldimethylamin, N-Benzyldiethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl
tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin.

10

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCl₂,
15 Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, oder Mischoxide, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Mg/Al-Mischoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

25 Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

30 Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise
35 etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

40

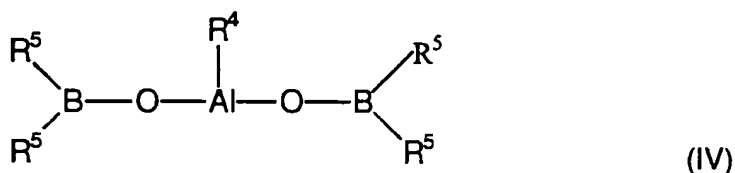
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung mindestens eine Elementorganische Verbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M² für Bor oder
45 Aluminium steht.

Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

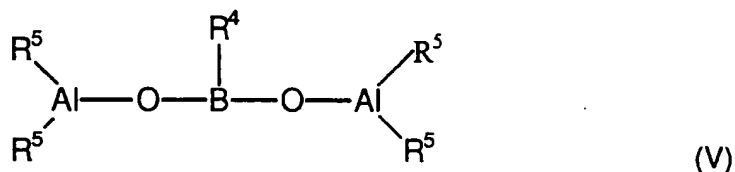
Bevorzugte kokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (IV) und (V),

10

15



20



worin R^4 und R^5 die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

25

Als erfindungsgemäße, kokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen sind darüber hinaus allgemein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX) entstehen.

30

35



40

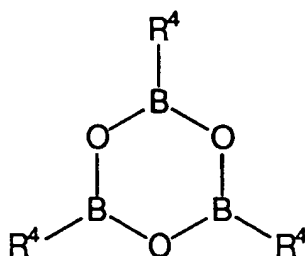


45

9

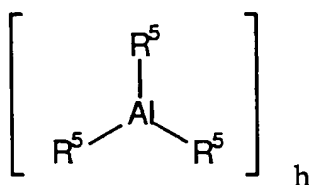
(VIII)

5



10

15



(IX)

20 worin R^7 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl sein kann und worin R^4 und R^5 die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

25 X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

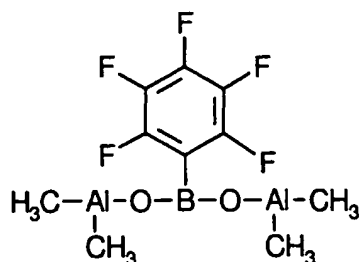
30 g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei f + g ungleich 0 sind,

h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Beispiele für die kokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind

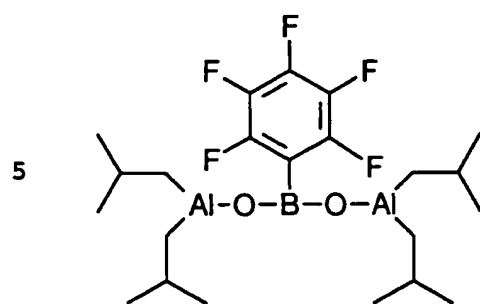
35

40



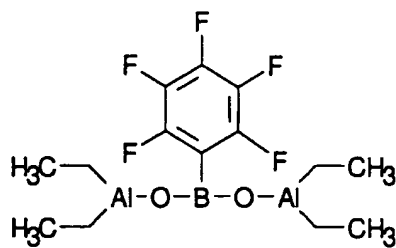
45

10



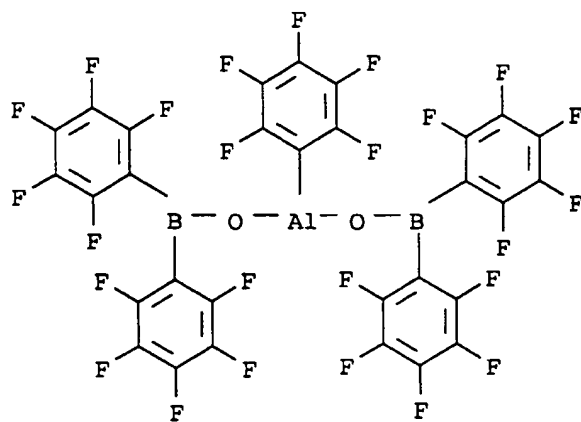
10

15



20

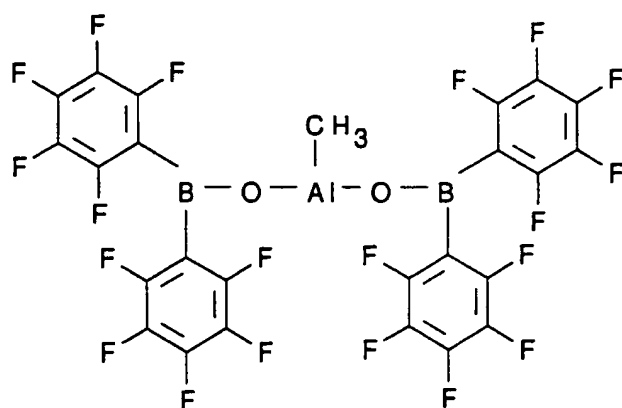
25



30

35

40



45

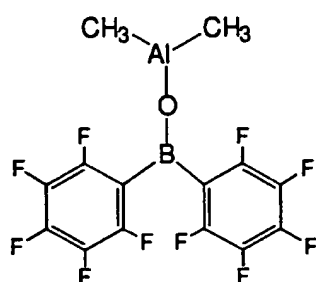
5



20

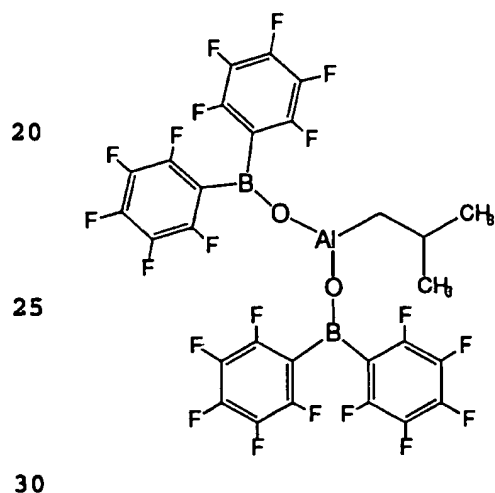
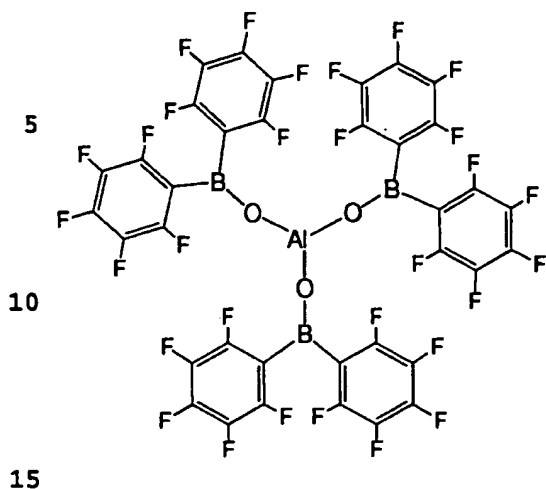


35



40

45



Bei den Organometallverbindungen der Formel (III) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin M⁴ für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (III) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-isobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

Die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallo-
 cenverbindungen können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscy-
 clopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-
 A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970
 5 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte
 Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-
 A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkom-
 plexe wie beispielsweise in EP-A-0,632,063 beschrieben, p-Ligand
 substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-
 10 A-0,659,758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroin-
 dene wie beispielsweise in EP-A-0,661,300 beschrieben.

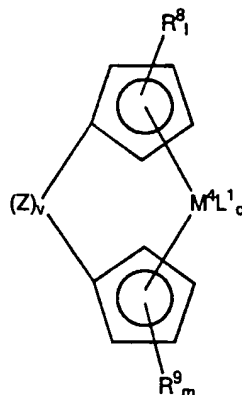
Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in de-
 nen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden ent-
 15 hält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Ne-
 bengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H.
 McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McCon-
 ville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben
 werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des
 20 Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie
 sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und ,
 Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben
 werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyri-
 dyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Ele-
 25 mente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al,
 J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun.
 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metal-
 locenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand
 Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 be-
 30 schrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder ver-
 brückte Verbindungen der Formel (X),

35

40

45



(X)

worin

- M⁴ ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,
- 5 R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁸ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₄-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₅-C₃₀-Heteroarylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, C₅-C₃₀-Alkylheteroaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁸ können
- 10 so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁸ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 15 R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁹ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere
- 20 Reste R⁹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45 1 gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,

15

m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,

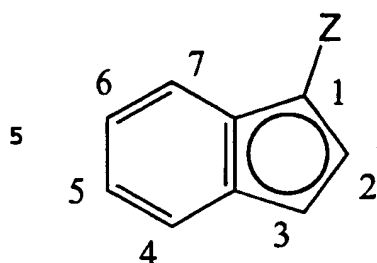
- L^1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder
5 C_6 - C_{10} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^{12} , SR^{12} , $OSiR^{12}_3$, SiR^{11}_3 , PR^{11}_2 oder NR^{11}_2 bedeuten, worin R^{11} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} Alkoxygruppe eine halogenierte C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe, C_7 - C_{20} Alkyl-arylgruppe C_7 - C_{20} Aryl-alkylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20}
10 Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- 15 Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

- Beispiele für Z sind Gruppen $MR^{10}R^{11}$, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z
20 gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$,
25 $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2'-(C_6H_4)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^8 und/oder R^9 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

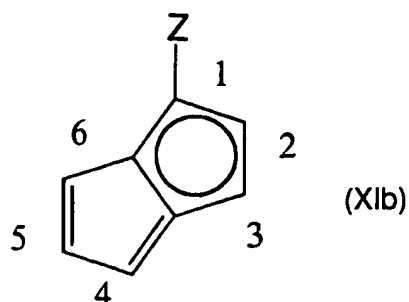
- Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer
30 oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring, einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Indenyl-analogen Heterocyclus oder einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Pentalen-analogen Hetero-
35 cyclus darstellen.

40

45



(XIa)



(XIb)

10

Die genannten Ringe sind bevorzugt substituiert, insbesondere [gemäß der Nomenklatur in den Formeln (XIa) und (XIb)] in 2-, 4-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten der genannten Ringe zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X) können als reine racemische bzw pseudo-racemische oder reine meso bzw. pseudo-meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen bzw pseudo-racemischen Verbindung und einer meso bzw. pseudo-meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

- Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 40 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 45 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- 5 [4-(η^5 -3=-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-te-
- 10 trahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3=-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- 15 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-
- 20 dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- 25 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirko-
- 30 nium
 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 niumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
45 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

- Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
 5 dichlorid
 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirko-
 niumdichlorid
 Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
 dichlorid
 10 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
 dibenzyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdi-
 benzyl
 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandi-
 15 benzyl
 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoni-
 umdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdi-
 methyl
 20 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
 bis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnium-
 bis(dimethylamid)
 25 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
 bis(dimethylamid)
 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zir-
 koniumdichlorid
 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)haf-
 30 niumdichlorid

Beispiele sind des weiteren die Metallocene der obenstehenden
 Liste, die anstelle der Reste "dichlorid" die nachstehenden Reste
 aufweisen:

- 35 monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
 monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
 monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
 monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
 40 monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
 monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
 monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)
 monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
 monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
 45 monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
 monochloro-monophenolat
 monochloro-mono-(2-methylphenolat)

23

- monochloro-mono-(3-methylphenolat)
- monochloro-mono-(4-methylphenolat)
- monochloro-mono-(2-ethylphenolat)
- monochloro-mono-(3-ethylphenolat)
- 5 monochloro-mono-(4-ethylphenolat)
- monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)
- monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)
- monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)
- monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)
- 10 monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)
- monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
- monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
- monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
- monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
- 15 monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
- monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
- monochloro-mono-(4-nonylphenolat)
- monochloro-mono-(1-naphtholat)
- monochloro-mono-(2-naphtholat)
- 20 monochloro-mono-(2-phenylphenolat)
- monochloro-mono-(tert. butoxid)
- monochloro-mono-(N-methylanilid)
- monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)
- monochloro-mono-(tert.-butylamid)
- 25 monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)
- monochloro-mono-methyl
- monochloro-mono-benzyl
- monochloro-mono-neopentyl
- hat.

30

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Lewis-Base der Formel (I) und mindestens einer Elementorganischen Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die

- 35 Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (X) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III). Diese Aktivierung des Katalysatorsystems kann wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor
- 40 durchgeführt werden.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger

45

kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (III) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Das Reaktionsprodukt kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit mindestens einer kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt werden von 0,1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base der Formel (I) pro Äquivalent der Einheiten gemäß der Formel (II) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden von 0,5 bis 1 Äquivalente einer Lewis-Base der Formel (I) pro Äquivalent der Einheiten gemäß der Formel (II) eingesetzt. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (III) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (III) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (X) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (III), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der (III) beträgt $100 : 1$ bis $10^{-4} : 1$. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis $1 : 1$ bis $10^{-2} : 1$. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der Formel (III). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (III) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (X) beträgt vorzugsweise $10\text{g} : 1\text{ }\mu\text{mol}$ bis $10^{-2}\text{g} : 1\text{ }\mu\text{mol}$. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) zu Einheiten der Formel (II), aus denen die geträ-
5 gerte cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindung aufgebaut ist, beträgt $100 : 1$ bis $10^{-4} : 1$, vorzugsweise $1 : 1$ bis $10^{-2} : 1$.

Alle beschriebenen Reaktionen zur Herstellung des erfindungs-
10 gemäßen Katalysatorsystems werden bevorzugt im Temperaturbereich von -40 bis 110°C , besonders bevorzugt von -10°C bis 70°C durchgeführt.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation
15 eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemit-
tels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vor-
teil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option
bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reak-
tor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Ein-
20 schleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung
eintritt.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung
eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysa-
25 torsystems. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copoly-
merisation sein. Bevorzugt werden Homo- oder Copolymere des Poly-
propylens hergestellt.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $\text{R}^{\alpha}\text{-CH=CH-R}^{\beta}$ polymerisiert, wo-
30 rin R^{α} und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffat-
om, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Al-
dehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesät-
tigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-
Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer
35 Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder
Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^{α} und R^{β} mit
den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Bei-
spiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen,
1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische
40 Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethyli-
dennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclo-
pentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert,
45 Ethylen mit einem oder mehreren $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -1-Olefinen, insbesondere
Propylen, und /oder einem oder mehreren $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -Diene, insbesondere

1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

10

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem einge-

15 dosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

20

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten und/oder zwei oder mehr verschiedene kokatalytisch wirksame Elementorganische Verbindungen.

25

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

35

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

40

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

45

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie
5 beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

- 10 Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inerti-
15 sierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in ei-
20 ner Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv
25 wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearyl-anthranilsäure, die in
30 DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. Isopropanol, C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

35 Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

40 Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis[®] 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA[®]-3 der Fa. Shell und Atmer 163 der Fa. ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Isopropanol, Stadis® 450 und Atmer 163 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel (X) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

10

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

45

Beispiel 1: Synthese von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

10ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 2,1g Pentafluorboronsäure (10mmol) in 50ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur (RT). Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran in Toluol.

Beispiel 2: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

Beispiel 2A: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei 25°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei 25°C gerührt. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

Beispiel 3: Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)boran und Bis(pentafluorphenyl)borinsäure mit Trimethylaluminium

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wird zu dieser Lösung eine Mischung aus 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) und 5,12 g Tris(pentafluorphenyl)boran (10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 h Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe toluolische Lösung.

Beispiel 4: Trägerung von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,6 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,03g eines weissen Trägermaterials.

Beispiel 5: Trägerung von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 2 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01g eines weissen Trägermaterials.

Beispiel 6: Trägerung der Reaktionsmischung aus Beispiel 3

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,5g eines weissen Trägermaterials.

Beispiel 7: Herstellung des Katalysatorsystems 1

40

Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonidiumdimethyl (10 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5g des im Beispiel 4 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml Trimethylaluminium (TMA) (2M in Toluol, 20 µmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im

Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 8: Herstellung des Katalysatorsystems 2

5

Zu 7 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid (10 μ mol) in 5 ml Toluol werden 40 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 μ mol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 5 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 9: Herstellung des Katalysatorsystems 3

15

Zu 3,3 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium- dimethyl (5 μ mol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,2 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 10: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

25 Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3ml Triisobutylaluminium (TIBA) (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20ml Heptan re-

30 suspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 160 g Polypropylen-Pulver (PP). Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 28 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 11: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

40

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 8 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde

polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 255 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 36 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 12: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 9 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 145 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 44 kg PP/g Metallocen x h.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend

5

- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

10



worin

15

M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

20

R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei

25

die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite,

35

1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-tri

45

methylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyl-
 dyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin
 ausgenommen sind,

5

c) mindestens einen Träger,

d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus
 Einheiten der Formel II

10



worin

15

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasser-
 stoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoff-
 haltige Gruppe sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, worin
 R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung
 wie R^5 haben,

20

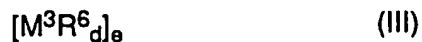
M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der
 III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht
 und

25

a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3
 steht und $a + b + c$ ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die
 kovalent an den Träger gebunden ist.

30 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß es als Bestandteil e) mindestens eine Organometallverbin-
 dung der Formel III

35



worin

40

M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Perioden-
 systems der Elemente ist,

R^6 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein
 Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeu-
 tet,

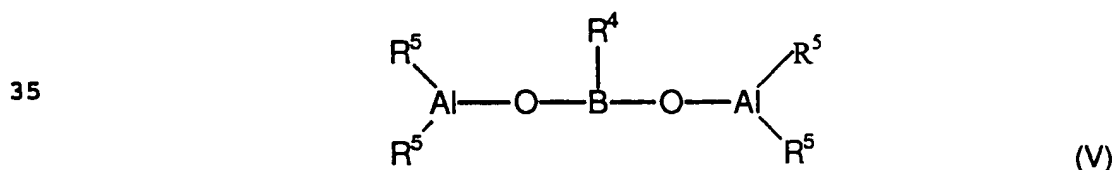
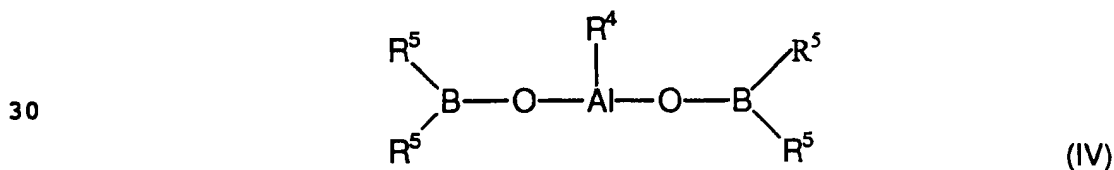
45

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

5 enthält.

3. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 der Lewis-Base der Formel (I) mindestens eine aromatische Gruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, und/oder ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N, enthält und dieser Rest von 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.
- 10 4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff eingesetzt wird.
- 15 5. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elementorganische Verbindung der Formel (II), bei der M^2 für Bor oder Aluminium steht, eingesetzt wird.
- 20 6. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elementorganische Verbindung der Formel (IV) und/oder (V),
- 25



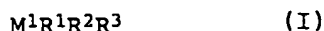
40 worin

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, in der R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,

45 eingesetzt wird.

7. Katalysatorsystem enthaltend

- a) mindestens ein Metallocen,
- 5 b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



10 worin

M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

- 15 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei
- 20 Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin,
- 25 Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetracyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-tri
- 40 methylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin
- 45 ausgenommen sind,

c) mindestens einen Träger,

d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die das Umsetzungsprodukt der Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX),

10

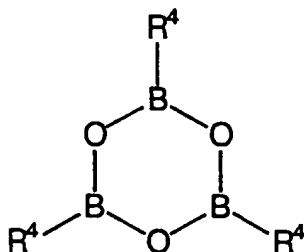


15



20

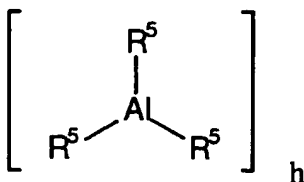
(VIII)



25

30

(IX)



35

worin

40

R^7 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl sein kann,

45

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R^4 -OSi R_3 -Gruppe ist, worin R gleich

oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁵ haben,

- 5 X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Perioden-
systems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein
Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest
wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,
- 10 f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist
- g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei f + g ungleich 0
sind,
- 15 h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.
8. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1
bis 7 zur Herstellung von Polyolefinen.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart mindestens ei-
nes Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 er-
folgt.

25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/047635 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/14,
31/22, 31/02, C08F 10/00, 4/64, C07F 5/02, 5/06, 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12641

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2000 (13.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 814.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASELL POLYPROPYLEN GMBH [DE/DE];
55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRATZER, Roland
[DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, 65830 Kriftel (DE).
FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Str. 97, 60529
Frankfurt (DE). SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse
3, 60486 Frankfurt (DE).

(74) Anwalt: MEYER, Thomas; Basell Polyolefine GmbH,
Intellectual Property F 206, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 24. Oktober 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUPPORTED CATALYST SYSTEM CONTAINING A METALLOCENE, A LEWIS BASE AND AN ELEMENTALLY
ORGANIC COMPOUND OF MAIN GROUP III AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: GETRÄGERTES KATALYSATORSYSTEM ENTHALTEND EIN METALLOCEN, EINE LEWIS-BASE
UND EINE ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNG DER III. HAUPTGRUPPE, SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst system, containing at least one metallocene, at least one elementally organic compound of main group III as co-catalyst, at least one supporting material and optionally additional organometallic compounds of main groups I, II or III. The catalyst system can be used advantageously for polymerising olefins, as it obviates the use of aluminoxanes, such as methylaluminoxane (MAO), which is conventionally used in excess quantities as a co-catalyst, whilst at the same time producing strong catalyst activity and excellent polymer morphology.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Elementorganische Verbindung der III Hauptgruppe als Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen der I. II. Oder III Hauptgruppe. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymormorphologie erzielt wird.

WO 01/047635 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/14 B01J31/22 B01J31/02 C08F10/00 C08F4/64
C07F5/02 C07F5/06 C07F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91 09882 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11 July 1991 (1991-07-11) page 15, line 16 - page 16, line 1 page 17, line 2 - line 31 claims; examples 10-15 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention)	1-5,8,9
X	DE 196 32 557 A (HOECHST AG) 19 February 1998 (1998-02-19) page 3, line 42 - page 5, line 41; claims; example 7 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention)	1-5,8,9

	--- --	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2001

Date of mailing of the international search report

21 September 2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/12641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 42467 A (DOW CHEMICAL CO) 26 August 1999 (1999-08-26) page 26, line 8 - line 10 page 4, line 16 -page 7, line 10 claims; examples 1-10,12,14-16 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) ---	1-5,8,9
Y	DE 196 47 070 A (HOECHST AG) 20 May 1998 (1998-05-20) page 5, line 15 -page 7, line 20; claims; example 12 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) ---	1-5,8,9
P,X	WO 99 67302 A (KRISTEN MARC OLIVER ;ELENAC GMBH (DE); RIEF URSULA (DE); GREGORIUS) 29 December 1999 (1999-12-29) page 4, line 15 - line 22 page 13, line 38 -page 15, line 4 claims; examples Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) ---	1-5,8,9
A	EP 0 764 649 A (WITCO GMBH) 26 March 1997 (1997-03-26) page 5, line 8 -page 6, line 43; claims; examples Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) ---	1-3,5,8, 9
X	DE 198 04 970 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 12 August 1999 (1999-08-12) cited in the application page 3, line 19 - line 22; claims; examples Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) ---	1-6,8,9
X	DE 198 23 168 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1999 (1999-11-25) page 3, line 18 - line 21 claims; examples Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) ---	1-6,8,9
A	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 15 June 1994 (1994-06-15) page 5, line 47 -page 8, line 58; claims; examples Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) ---	1,2,5,6, 8,9

	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/EP 00/12641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 596 115 A (COMMEREUC DOMINIQUE) 21 January 1997 (1997-01-21) the whole document Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) ---	1,8,9
A	DE 21 08 372 A (LEUNA WERKE VEB) 16 September 1971 (1971-09-16) the whole document Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) ---	1,8,9
X	DE 198 23 172 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1999 (1999-11-25) page 4, line 33 - line 38; claims; examples Re (d'.1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) ---	7-9
X	DE 198 23 171 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1999 (1999-11-25) page 4, line 34 - line 39; claims; examples Re (d'.1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) ---	7-9
P,X	WO 00 11006 A (DOW CHEMICAL CO) 2 March 2000 (2000-03-02) page 5, line 23 -page 7, line 19 page 11, line 1 - line 20 page 16, line 27 -page 17, line 14 claims; examples 1-6,8 Re (d'.1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) ---	7-9
E	EP 1 074 557 A (TARGOR GMBH) 7 February 2001 (2001-02-07) page 19, line 27 -page 25, line 6; claims Re (d'.1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) -----	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/12641

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet.

On the basis of the result of the preliminary examination under Rule 40.2(e) PCT, no additional fees are to be reimbursed.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

1-5, 8, 9 (in part) corresponding to groups 1, 4 and 6.
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.1): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = 1$ or 2 , $b = 0$, $c = 0$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

2. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.2): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = 3$, $b = 0$, $c = 0$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

3. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.3): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = b =$ whole number from 0 to 3, $c = 1$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

4. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part), 6

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.4): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = b =$ whole number from 0 to 3, $c = 2$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

5. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.5): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = b =$ whole number from 0 to 3, $c = 3$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

6. Claims nos: 7-9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d'.1): conversion product of at least one compound of formula (VI) and one compound of formula (IX); use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

7. Claims nos: 7-9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d'.2): conversion product of at least one compound of formula (VII) and one compound of formula (IX); use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

8. Claims nos: 7-9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d'.3): conversion product of at least one compound of formula (VIII) and one compound of formula (IX); use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12641

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9109882 A	11-07-1991	AT 122688 T AT 186918 T AU 643255 B AU 7181191 A CA 2072752 A DE 69019535 D DE 69019535 T DE 69033368 D DE 69033368 T DK 627448 T EP 0507876 A EP 0627448 A ES 2072598 T ES 2141797 T GR 3032650 T PL 288591 A PT 96392 A	15-06-1995 15-12-1999 11-11-1993 24-07-1991 03-07-1991 22-06-1995 19-10-1995 30-12-1999 06-07-2000 22-05-2000 14-10-1992 07-12-1994 16-07-1995 01-04-2000 30-06-2000 02-12-1991 15-10-1991
DE 19632557 A	19-02-1998	AT 202365 T AU 3413397 A BR 9704310 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A CN 1174205 A DE 59703850 D EP 0824112 A EP 0824113 A JP 10139806 A JP 10158269 A NO 973707 A TW 408138 B US 6124231 A	15-07-2001 19-02-1998 15-06-1999 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 25-02-1998 26-07-2001 18-02-1998 18-02-1998 26-05-1998 16-06-1998 16-02-1998 11-10-2000 26-09-2000
WO 9942467 A	26-08-1999	AU 3298099 A BR 9908336 A CN 1290267 T EP 1056752 A HU 0100783 A NO 20004135 A PL 342450 A TR 200002404 T	06-09-1999 10-10-2000 04-04-2001 06-12-2000 28-06-2001 18-10-2000 04-06-2001 22-01-2001
DE 19647070 A	20-05-1998	AU 3413397 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A EP 0824112 A JP 10158269 A NO 973707 A TW 408138 B	19-02-1998 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 18-02-1998 16-06-1998 16-02-1998 11-10-2000
WO 9967302 A	29-12-1999	DE 19828271 A AU 4608899 A CN 1307596 T EP 1095069 A	30-12-1999 10-01-2000 08-08-2001 02-05-2001
EP 0764649 A	26-03-1997	US 5726332 A	10-03-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/12641

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19804970 A	12-08-1999	BR 9914227 A CN 1301272 T WO 9940129 A EP 1053263 A	26-06-2001 27-06-2001 12-08-1999 22-11-2000
DE 19823168 A	25-11-1999	BR 9910675 A WO 9961488 A EP 1086146 A	30-01-2001 02-12-1999 28-03-2001
EP 0601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A DE 69325782 D DE 69325782 T US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 02-09-1999 18-11-1999 12-09-1995 15-07-1997
US 5596115 A	21-01-1997	FR 2726563 A EP 0714902 A JP 8239396 A	10-05-1996 05-06-1996 17-09-1996
DE 2108372 A	16-09-1971	FR 2059168 A	28-05-1971
DE 19823172 A	25-11-1999	WO 9961487 A EP 1082353 A	02-12-1999 14-03-2001
DE 19823171 A	25-11-1999	WO 9961487 A EP 1082353 A	02-12-1999 14-03-2001
WO 0011006 A	02-03-2000	AU 3551499 A US 6248914 B	14-03-2000 19-06-2001
EP 1074557 A	07-02-2001	JP 2001072695 A	21-03-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J31/14 B01J31/22 B01J31/02 C08F10/00 C08F4/64 C07F5/02 C07F5/06 C07F17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C08F C07F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch-Nr.
X	WO 91 09882 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11. Juli 1991 (1991-07-11) Seite 15, Zeile 16 -Seite 16, Zeile 1 Seite 17, Zeile 2 - Zeile 31 Ansprüche; Beispiele 10-15 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung)	1-5,8,9
X	DE 196 32 557 A (HOECHST AG) 19. Februar 1998 (1998-02-19) Seite 3, Zeile 42 -Seite 5, Zeile 41; Ansprüche; Beispiel 7 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung)	1-5,8,9
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. September 2001		21. September 2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Bediensteter Goebel, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 42467 A (DOW CHEMICAL CO) 26. August 1999 (1999-08-26) Seite 26, Zeile 8 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 16 -Seite 7, Zeile 10 Ansprüche; Beispiele 1-10,12,14-16 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) ---	1-5,8,9
Y	DE 196 47 070 A (HOECHST AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Seite 5, Zeile 15 -Seite 7, Zeile 20; Ansprüche; Beispiel 12 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) ---	1-5,8,9
P,X	WO 99 67302 A (KRISTEN MARC OLIVER ;ELENAC GMBH (DE); RIEF URSULA (DE); GREGORIUS) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Seite 4, Zeile 15 - Zeile 22 Seite 13, Zeile 38 -Seite 15, Zeile 4 Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) ---	1-5,8,9
A	EP 0 764 649 A (WITCO GMBH) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 5, Zeile 8 -Seite 6, Zeile 43; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) ---	1-3,5,8, 9
X	DE 198 04 970 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 12. August 1999 (1999-08-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 19 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) ---	1-6,8,9
X	DE 198 23 168 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 3, Zeile 18 - Zeile 21 Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) ---	1-6,8,9
A	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 15. Juni 1994 (1994-06-15) Seite 5, Zeile 47 -Seite 8, Zeile 58; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) ---	1,2,5,6, 8,9

	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 596 115 A (COMMEREUC DOMINIQUE) 21. Januar 1997 (1997-01-21) das ganze Dokument bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) ---	1,8,9
A	DE 21 08 372 A (LEUNA WERKE VEB) 16. September 1971 (1971-09-16) das ganze Dokument bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) ---	1,8,9
X	DE 198 23 172 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 4, Zeile 33 - Zeile 38; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) ---	7-9
X	DE 198 23 171 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 4, Zeile 34 - Zeile 39; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) ---	7-9
P,X	WO 00 11006 A (DOW CHEMICAL CO) 2. März 2000 (2000-03-02) Seite 5, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 19 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 20 Seite 16, Zeile 27 -Seite 17, Zeile 14 Ansprüche; Beispiele 1-6,8 bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) ---	7-9
E	EP 1 074 557 A (TARGOR GMBH) 7. Februar 2001 (2001-02-07) Seite 19, Zeile 27 -Seite 25, Zeile 6; Ansprüche bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) -----	7-9

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung
gemäß Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatten.

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
1-5, 8, 9 (teilweise) entsprechend Gruppen 1, 4 und 6
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.1): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a = 1$ oder 2 , $b = 0$, $c = 0$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

2. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.2): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a = 3$, $b = 0$, $c = 0$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

3. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.3): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a = b =$ ganze Zahl von 0 bis 3 , $c = 1$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

4. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise), 6

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.4): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a = b =$ ganze Zahl von 0 bis 3 , $c = 2$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

5. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.5): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a = b =$ ganze Zahl von 0 bis 3 , $c = 3$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

6. Ansprüche: 7-9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d'.1): Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel (VI) mit einer Verbindung der Formel (IX), betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

7. Ansprüche: 7-9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d'.2):
Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel (IX), betroffen ist;
dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie
ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

8. Ansprüche: 7-9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d'.3):
Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit einer Verbindung der Formel (IX), betroffen ist;
dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie
ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/12641

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9109882 A	11-07-1991	AT 122688 T	15-06-1995
		AT 186918 T	15-12-1999
		AU 643255 B	11-11-1993
		AU 7181191 A	24-07-1991
		CA 2072752 A	03-07-1991
		DE 69019535 D	22-06-1995
		DE 69019535 T	19-10-1995
		DE 69033368 D	30-12-1999
		DE 69033368 T	06-07-2000
		DK 627448 T	22-05-2000
		EP 0507876 A	14-10-1992
		EP 0627448 A	07-12-1994
		ES 2072598 T	16-07-1995
		ES 2141797 T	01-04-2000
		GR 3032650 T	30-06-2000
		PL 288591 A	02-12-1991
		PT 96392 A	15-10-1991
DE 19632557 A	19-02-1998	AT 202365 T	15-07-2001
		AU 3413397 A	19-02-1998
		BR 9704310 A	15-06-1999
		BR 9704354 A	12-01-1999
		CA 2212668 A	13-02-1998
		CN 1182093 A	20-05-1998
		CN 1174205 A	25-02-1998
		DE 59703850 D	26-07-2001
		EP 0824112 A	18-02-1998
		EP 0824113 A	18-02-1998
		JP 10139806 A	26-05-1998
		JP 10158269 A	16-06-1998
		NO 973707 A	16-02-1998
		TW 408138 B	11-10-2000
		US 6124231 A	26-09-2000
WO 9942467 A	26-08-1999	AU 3298099 A	06-09-1999
		BR 9908336 A	10-10-2000
		CN 1290267 T	04-04-2001
		EP 1056752 A	06-12-2000
		HU 0100783 A	28-06-2001
		NO 20004135 A	18-10-2000
		PL 342450 A	04-06-2001
		TR 200002404 T	22-01-2001
DE 19647070 A	20-05-1998	AU 3413397 A	19-02-1998
		BR 9704354 A	12-01-1999
		CA 2212668 A	13-02-1998
		CN 1182093 A	20-05-1998
		EP 0824112 A	18-02-1998
		JP 10158269 A	16-06-1998
		NO 973707 A	16-02-1998
		TW 408138 B	11-10-2000
WO 9967302 A	29-12-1999	DE 19828271 A	30-12-1999
		AU 4608899 A	10-01-2000
		CN 1307596 T	08-08-2001
		EP 1095069 A	02-05-2001
EP 0764649 A	26-03-1997	US 5726332 A	10-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/12641

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19804970 A	12-08-1999	BR 9914227 A CN 1301272 T WO 9940129 A EP 1053263 A	26-06-2001 27-06-2001 12-08-1999 22-11-2000
DE 19823168 A	25-11-1999	BR 9910675 A WO 9961488 A EP 1086146 A	30-01-2001 02-12-1999 28-03-2001
EP 0601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A DE 69325782 D DE 69325782 T US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 02-09-1999 18-11-1999 12-09-1995 15-07-1997
US 5596115 A	21-01-1997	FR 2726563 A EP 0714902 A JP 8239396 A	10-05-1996 05-06-1996 17-09-1996
DE 2108372 A	16-09-1971	FR 2059168 A	28-05-1971
DE 19823172 A	25-11-1999	WO 9961487 A EP 1082353 A	02-12-1999 14-03-2001
DE 19823171 A	25-11-1999	WO 9961487 A EP 1082353 A	02-12-1999 14-03-2001
WO 0011006 A	02-03-2000	AU 3551499 A US 6248914 B	14-03-2000 19-06-2001
EP 1074557 A	07-02-2001	JP 2001072695 A	21-03-2001

PCT/EP 00/12641

See supplemental sheet.

On the basis of the result of the preliminary examination under Rule 40.2(e) PCT, no additional fees are to be reimbursed.

1-5, 8, 9 (in part) corresponding to groups 1, 4 and 6.